

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180267
(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C23C 26/00
C23C 28/00
C23G 1/14
C25F 1/00

(21)Application number : 2000-404016
(22)Date of filing : 08.12.2000

(71)Applicant : KOEI KOGYO KK
(72)Inventor : OKUMURA TATSUSABURO

(54) TREATMENT METHOD FOR PREVENTING ELUTION OF LEAD FROM LEAD-CONTAINING COPPER ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preventing such a phenomenon that lead elutes from a metal piece for water supply pipe of a water feed apparatus made of a lead-containing copper alloy material into the water in use.

SOLUTION: In the method for preventing the elution of lead into water, as pretreatment, the surface of a metal piece for water feed made of a lead-containing copper alloy material is cleaned with an alkaline degreasing solution containing caustic soda and a surfactant. After being plated by an ordinary nickel-chromium plating process, the metal piece is dipped into a chromium-containing chromate treatment solution containing an aromatic heterocyclic compound such as benzotriazole, or an aqueous solution of phosphoric acid and phosphate, or an acidic solution, or an alkaline solution, or a neutral solution so that a firm film is deposited on the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180267

(P2002-180267A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
C 23 C 26/00		C 23 C 26/00	Z 4K044
28/00		28/00	A 4K053
C 23 G 1/14		C 23 G 1/14	
C 25 F 1/00		C 25 F 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-404016(P2000-404016)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(71) 出願人 598077613

晃栄工業株式会社

名古屋市千種区千種三丁目19番17号

(72) 発明者 奥村 龍三郎

三重県桑名市大字太夫88番地の4

Fターム(参考) 4K044 AA06 AB05 AB10 BA02 BA06

BA21 BB03 BB04 BC02 CA04

CA53

4K053 PA08 PA17 QA04 RA21 RA22

RA64 SA06 TA06

(54) 【発明の名称】 鉛含有銅合金から鉛の溶出を防止する処理方法

(57) 【要約】

【課題】 鉛含有銅合金材より製作された給水装置の水道用金具から、使用水中に鉛が溶出する現象を防止する方法

【解決手段】 鉛含有銅合金材より製作された給水金具を前処理として苛性ソーダ及び界面活性剤を含むアルカリ性脱脂液にて洗浄し表面を清浄化してから、通常のニッケル、クロムメッキ工程により鍍金後に、ベンゾトリアゾール等の芳香族複素環式化合物を含むクロム含有クロメート処理液、磷酸及び磷酸塩水溶液又は酸性液又はアルカリ性液又は中性液に浸漬することによって、表面に強固な皮膜を形成させることによる水中への鉛の溶出防止法

【特許請求の範囲】

【請求項1】鉛含有銅合金製の金属部品（多くは給水装置の水道用器具に用いられる）を洗浄処理として表面の油膜その他を除くため、苛性アルカリ系脱脂剤の浸漬又は電解処理によって表面を清浄化した後、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール系各種化合物等及びベンゾチアゾールとその塩などの芳香族複素環式化合物を含んだ溶液に浸漬処理することによる鉛の溶出防止法

【請求項2】

【請求項1】に於てニッケル、クロムメッキ後の製品に、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール系各種化合物等、及びベンゾチアゾールとその塩などの各種化合物等の芳香族複素環式化合物等の芳香族複素環式化合物を含んだ、酸性又はアルカリ性又は中性液に浸漬処理することによる鉛の溶出防止法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は鉛含有銅合金製の水洗金具等の部品から水道水中へ鉛が溶出するのを防止するための鉛含有銅合金製の部品からの鉛の溶出防止法に関する。

【0002】

【従来の技術】給配水用金具は銅合金鑄物又は銅合金棒材及び管材を切削加工等の工程を経て製造されており、この切削加工時の加工性向上の目的で、これら銅合金には通常数%（例：B C - 6 約 5%，快削黄銅 2 ~ 3%）の鉛が添加されている。

【0003】銅合金に添加された鉛は一般の合金材のように混晶と呼ばれる固溶体を形成しているのではなく、鉛及び鉛の酸化物などの化合物が粒状に分散して存在し、そして鑄物の場合は合金の表面に集まると云われている。この現象は比重差によるものと考えられている。

【0004】従って鉛含有銅合金で製造された給配水用金具からは、これに水を通すことによって水中への鉛の溶出は避けられず、これが人体に悪影響を与える懸念が想定され、最近になって水道の給水栓からの鉛の溶出が問題視されるに至った。

【0005】しかし鉛が添加されていない銅合金材は切削加工が難しく、水栓金具の如き細部の加工の要するものには適せず、現在なお良好な快削性を有する鉛含有銅

合金材が用いられている。

【0006】これらの解決のため鉛含有銅合金製の部品を強アルカリ液に浸漬し、軽度のエッティング処理をして合金材表面付近の鉛及び鉛酸化物を溶出してしまう方法もあるが、これでは鉛の溶出を完全に防止することは難しい。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は鉛を含有した加工性良好な銅合金製給水用金具を処理液に浸漬し銅合金表面に強固な皮膜を形成させ、鉛が給水時に水中に溶出することを防止する方法を提供するものである。

【0008】

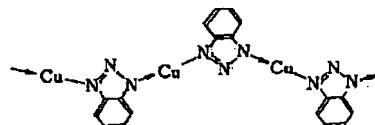
【課題を解決するための手段】本発明は鉛含有銅合金製の給水用金具を前処理としてアルカリ性脱脂剤等で洗浄し、通常の鍍金工程でメッキした後、ベンゾトリアゾール系各種化合物等及びベンゾチアゾールとその塩などの芳香族複素環式化合物等の芳香族複素環式化合物を含んだクロム化合物又はクロム化合物を含まない酸性液又は同じくアルカリ性液又は同じく中性液に浸漬し、銅合金表面に強固な皮膜を形成させて鉛の溶出を防止するものである。

【0009】

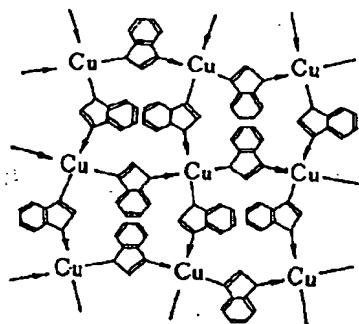
【本発明に至るまでの考察】銅と結合して皮膜を形成して表面を保護する可能性のある有機化合物は長鎖の脂肪族硫化物から窒素又は硫黄を含むベンゼン誘導体に至るまで多数存在する。

【0010】非共有電子対を有する窒素と銅が結合して成る複素環式化合物で有名なのはフタロシアニン銅であるが、水や溶剤によっても容易に侵されない強固な皮膜を形成し、又密着性に優れているものにベンゾトリアゾールがある。その皮膜の構造はCotton, J. B*により次のようにその構造が明らかにされている。

a) 第一銅塩の場合



b) 第二銅塩の場合



* Proc. 2nd Inter. Cong. on

Metallic Corrosion, P. 590.

NACE, N.Y (1966).

【0011】通常銅は大気中にある時第二銅になっているので、b) の様に網目状になって結合し、そのため強固な皮膜を形成するものと考えられている。

【0012】発明者はこの点に注目しベンゾトリアゾールを含有する処理液に浸漬することにより、銅とベンゾトリアゾールとの化合物による皮膜を形成させ、鉛の溶出を防止することを思いついた。

【0013】ベンゾトリアゾールの構造と比較的類似しているものに、2-メルカブトベンゾイミダゾール、1-ヒドロベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、グアニン、アデニン等があり、これらの化合物も銅と非共有電子対を有する窒素との化合物を形成することは認められるが、ベンゾトリアゾールほどその皮膜が強固でないため鉛の溶出がわずかに認められる。なお上記類似化合物の他に2-メルカブトベンゾチアゾール ($C_7H_5NS_2$) 及びその塩があるが、これはベンゾトリアゾールと同様に銅と反応し強固な保護皮膜を形成することが知られており、本目的に沿って鉛溶出防止に大いに有効であることが実験により確認された。但しこの物質は水に難溶性で、クロム酸、硫酸等の酸化性酸に弱く、又人に対して発ガン性物質として対象物質に選定されているので実用的ではない。

【0014】ベンゾトリアゾールと銅との結合はかなり強固なもので、経験的にベンゾトリアゾールを約2%含浸させた防錆紙に銅製品を包装することによって長期間銅の防錆に役立つことが知られている。

【0015】又銅の合金からなる電気部品をベンゾトリアゾールの蒸気で処理すると長期間にわたって接触抵抗が変化しないことも分かっている。

【0016】発明者はこれらの事実からベンゾトリアゾールを含む液は酸性でもアルカリ性でも中性であっても、銅との反応による皮膜を形成すると推察した。実際にベンゾトリアゾールを含む液性の異なる各種水溶液を作り鉛含有銅合金を浸漬処理したものは、含有しないものと比較して鉛の溶出の程度に大きな差があることを発見した。

【0017】金属の防錆は以前からクロメート処理によって耐錆性の優れた皮膜を作る処理法があるが、これは亜鉛やカドミウムメッキの後処理、又はアルミニウム及

びその合金材の防錆処理として多く使われている。このクロメート処理は銅や他の合金ではその保護皮膜の生成は弱いが、黄銅には多少効果があるとされている。

【0018】そこで鉛含有銅合金にクロメート処理を行ない、鉛の溶出の有無を調べたが未処理のものと比較して鉛溶出量はかなり少なくてはなる。

【0019】このクロメート液にベンゾトリアゾールを添加すると、鉛の溶出はほとんど無くなる。

【0020】即ち鉛溶出防止にはクロムの皮膜より、銅とベンゾトリアゾール又はベンゾトリアゾールとクロムの混合皮膜から成る化成皮膜の方がはるかに強固な皮膜である証拠である。

【0021】次にベンゾトリアゾールと類似の構造を持つグアニン、ベンゾイミダゾール、アデニンの3化合物について調べたが、それぞれに鉛溶出防止効果はみられたが、いずれもベンゾトリアゾールほどの効果は認められなかった。

【0022】2-メルカブトベンゾチアゾール及びその塩をクロム酸含有のクロメート液に添加して調べたところかなりの効果がみられたが、液が褐色に変化し明らかに分解が起こっていることが分かった。これは市販の亜鉛用クロメート剤との併用、混合でも同様の変化が確認された。このことはベンゾトリアゾールについても同様の傾向があり、高濃度の無水クロム酸との混合又はクロム酸の前工程よりの汲み込みは酸化分解を早めるので必要最小限とする必要がある。実験によるとその管理基準は大体 10 g/l 以下とすることが望ましい。

【0023】さて前述のようにベンゾトリアゾールを含む溶液の液性は酸性、アルカリ性更に中性でも銅と化成皮膜を形成するので鉛の溶出防止に効果があり、又酸性液にアルカリ、中性物質を添加し酸性液と併用しても効果が見られる。

【0024】酸性に付いてはクロム酸の効果はその濃度によってベンゾトリアゾールの分解はあるが、皮膜形成鉛溶出防止の効果は顕著に認められ、又硫酸、塩酸でも効果はあるがクロム酸より劣る。

【0025】酸性液として磷酸及び磷酸基を有する酸、硫酸及び硫酸基を有する酸、塩酸及び塩酸基を有する酸、又グリコール酸や有機酸（例えは碁酸、クエン酸、

リンゴ酸等)も効果がある。

【0026】アルカリ性液としては強塩基性酸、磷酸塩、炭酸塩、珪酸塩等も効果が見受けられる。又中性の液としては各種中性塩やベンゾトリアゾールの溶剤やその組み合わせも考えられる。

【0027】次に磷酸であるが、磷酸は硫酸、塩酸と異なり、金属を侵す危険が少なく、従って濃度が高くても比較的安全である。偵察試験によれば、濃度10g/lでは効果は少なく、50g/l以上でベンゾトリアゾールを加えた液では、鉛の溶出防止に大きな効果があり、これはクロム酸に比較しても鉛の溶出量ははるかに少ない。

【0028】酸性液の場合、素材の酸による腐蝕を考えると自ら濃度は限定されるが、磷酸の場合には100~150g/l程度の濃度であっても素材への影響は少ない。温度は加温すれば反応は早く又強固となるが、常温では5分で充分である。

【0029】又クロム酸を使用した場合、全くクロムの溶出がないわけではなく、更に公害上及び安全衛生上の観点から将来更に厳しい規制が考えられるが、磷酸にはこういう問題は少ない。

【0030】アルカリ性の場合はベンゾトリアゾールによる皮膜は形成するが酸性に比べて弱いため鉛の溶出量は多い。

【0031】又中性ではアルカリ性より少々良い結果が得られたが、これもやはり酸性の場合より鉛の溶出量が多い。

【0032】この理由は酸性では金属表面が酸によって活性化されることによるものと考えられる。

【0033】次に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0034】

【実施例-1】実施例には次の鉛含有銅合金を使用した。JIS H3250 (C3604) 快削黄銅丸棒切削加工品 (Cu: 57.0~61.0, Pb: 1.8~

表 1

	鉛溶出防止処理条件		0.01%の酢酸水溶液中に 溶出した鉛量 (ppb)	試料1cm ² 当たりの溶出 鉛量 (μg)
	温度	時間 (分)		
未処理	25°C	5	2150	9.77
処理液A	〃	〃	27	0.12
処理液B	〃	〃	65	0.30
処理液C	〃	〃	25	0.11
処理液D	〃	〃	11	0.05
処理液E	〃	〃	12	0.05
処理液F	〃	〃	250	1.14
処理液G	〃	〃	180	0.82

3.7, Fe: 0.5以下, Sn: 0.7以下, Zn: 残部, 単位%)

【0035】処理液は次の組成の水溶液を使用した。

A: 重クロム酸ソーダ30g/l, 硫酸6g/l, ベンゾトリアゾール5g/l

B: 硫酸6g/l, ベンゾトリアゾール5g/l

C: 磷酸50g/l, ベンゾトリアゾール5g/l

D: 磷酸50g/l, ベンゾトリアゾール10g/l

E: 磷酸100g/l, ベンゾトリアゾール10g/l

F: 水酸化ナトリウム 2.5g/l, ベンゾトリアゾール5g/l

G: エチルアルコール 15g/l, ベンゾトリアゾール5g/l

【0036】試験試料

材質: 快削黄銅C3604BD, 水栓金具部品; 約33g,

表面積: 44.0cm²

【0037】鉛溶出防止試験-1

試料を苛性ソーダ及び界面活性剤等を含有するアルカリ性脱脂剤水溶液(50g/l)に50°Cで10分間浸漬し、試料の表面に付着した油脂類その他を取り除き、試料表面を清浄化する。これを上記処理液A~Gに50°Cで2分間浸漬した後水洗乾燥した。

【0038】鉛溶出試験-1

A~Gの処理液で浸漬処理した試料の鉛溶出試験を行ない効果の判定を行なった。比較のため未処理の試料(脱脂処理のみ)も鉛溶出を行なった。

【0039】鉛の溶出には溶出を短時間で行なうため、加速試験として0.01%の酢酸水溶液を用いた。溶出条件は次の通りである。0.01%の酢酸水溶液: 200ml, 温度: 室温, 浸漬時間: 5分

【0040】鉛溶出試験結果-1

上記処理液A~Gで、鉛の溶出防止処理した試料を、0.01%の酢酸水溶液200mlに室温で5分間浸漬し、溶出した鉛量を測定した。

【0041】処理液A～Gで処理した結果をみると、いずれも未処理のものに比較して鉛の溶出量は大幅に減少している。

【0042】これらの結果を比較するとAはかなりの効果はあるが、D Eには及ばない。又鉛の溶出量は磷酸及びベンゾトリニアゾールの濃度に関係し、この例からみると磷酸濃度50g/l以上、ベンゾトリニアゾール10g/l程度の処理液が実用的と思われる。

表 2

	鉛溶出防止処理条件		名古屋市水道水中に 溶出した鉛量 (ppb)	試料1㎤当たりの溶出 量 (μg)
	温度	時間 (日)		
未処理	25°C	48	180	0.81
処理液 A	〃	〃	検出せず	—
処理液 B	〃	〃	〃	—
処理液 C	〃	〃	〃	—
処理液 D	〃	〃	〃	—
処理液 E	〃	〃	〃	—
処理液 F	〃	〃	25	0.11
処理液 G	〃	〃	20	0.09

0.01%の酢酸水溶液に比較して、鉛の溶出量は極めて少なく、A～Eについて処理した試料からは鉛は検出できなかった。

【0045】

【実施例-2】ベンゾトリニアゾールを含有せる処理液では、鉛の溶出防止にかなりの効果が見られた。さて次にベンゾトリニアゾールと化学構造の類似した前述の化合物のうちの3種について、その酸水溶液を処理液とし、実施例-1と比較してみる。使用した化合物はグアニン、ベンゾイミダゾール、アデニンの3化合物である。これらの構造はベンゾトリニアゾールと類似しているが、全てジアゾール化合物である。

【0046】

【実施例-3】試験試料は実施例1と同じものを使用し

表 3

	鉛溶出防止処理条件		0.01%の酢酸水溶液中に 溶出した鉛量 (ppb)	試料1㎤当たりの溶出 量 (μg)
	温度	時間 (分)		
処理液 H	25°C	5	220	1.01
処理液 I	〃	〃	105	0.89
処理液 J	〃	〃	200	0.92

【0051】実施例1のベンゾトリニアゾールと比較すると、鉛の溶出量はかなり多いが、未処理の試料と比較すると、1/10位に減少はしている。これは銅との皮膜強度がベンゾトリニアゾールに比べて弱いか、又は皮膜が水に溶解することによるものと思われる。つまりジアゾ

【0043】鉛溶出試験-2

給水金具部品が実際に使用されるのは、一般上水道水用としての用途がほとんどであることから、都市水道水による鉛溶出試験を行なった。

【0044】鉛溶出試験結果-2

上記処理液A～Gで、鉛の溶出防止処理した試料を、名古屋市水道水200mlに浸漬して溶出した鉛量を測定した。

た。

【0047】処理液は次の組成の水溶液を使用した。

H：硫酸 6g/l, グアニン10g/l

I：硫酸 6g/l, ベンゾイミダゾール10g/l

J：硫酸 6g/l, アデニン10g/l

【0048】鉛溶出防止処理-2

試料の前処理は鉛溶出防止処理-1と同様に行なった。これを上記処理液H～Jに50°Cで2分間浸漬し水洗乾燥した。

【0049】鉛溶出試験-3

H～Jの処理液で鉛溶出防止処理した試料を実施例-1と同様0.01%の酢酸水溶液に浸漬し、鉛の溶出量を測定した。

【0050】鉛溶出試験結果-3

ールではトリニアゾールのような強固な皮膜は出来にくいものと推察される。しかしこれを水道水に浸漬した場合は先の溶出試験結果-2から推定すると、水道水中に溶出する量は同条件で20～25ppb程度となると考えられる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)